

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-092796

(43)Date of publication of application : 05.04.1994

(51)Int.Cl. C30B 29/28  
C30B 19/02  
H01L 21/205  
H01L 21/208



(21)Application number : 05-064835

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 02.03.1993

(72)Inventor : YAMAZAWA KAZUTO  
OIDO ATSUSHI  
NAKADA AKIO  
UCHIDA SHINYA

(30)Priority

Priority number : 04 78765 Priority date : 02.03.1992 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF THIN FILM BY EPITAXIAL GROWTH

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent cracking, etc., when a thin film is produced by epitaxial growth.

CONSTITUTION: When a single crystal film is formed on a substrate by epitaxial growth, the deviation of lattice constant is increased from the substrate side toward the growth direction especially at  $0.4 \times 10^{-4}$ – $9 \times 10^{-4}\%$  /  $\mu$  m rate of variation.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

C 3 0 B 29/28

19/02

H 0 1 L 21/205

21/208

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7821-4G

Z 9277-4M

審査請求 未請求 請求項の数11(全 5 頁)

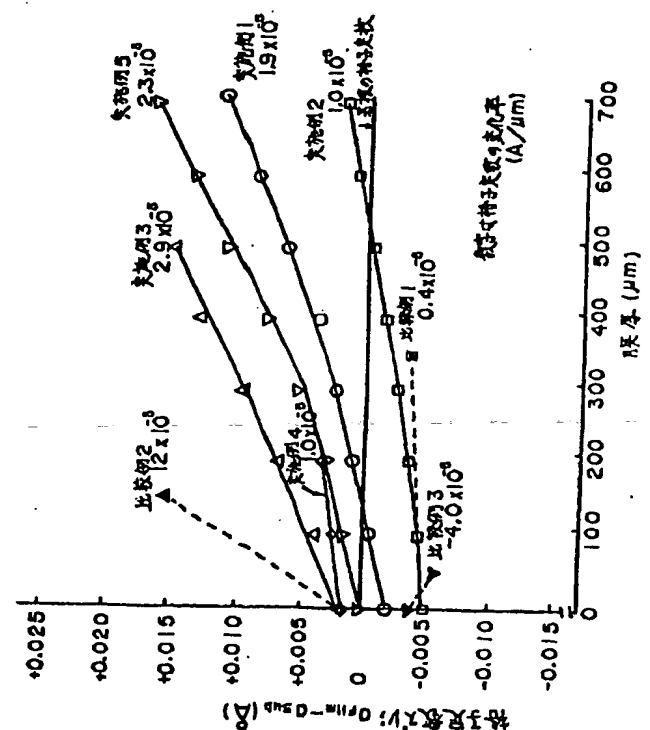
(21) 出願番号	特願平5-64835	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)3月2日	(72) 発明者	山沢 和人 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平4-78765	(72) 発明者	大井戸 敦 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
(32) 優先日	平4(1992)3月2日	(72) 発明者	中田 昭雄 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エピタキシャル成長による薄膜の製造法

## (57) 【要約】

【目的】 エピタキシャル成長による薄膜の製造法において、割れ等を防止すること。

【構成】 エピタキシャル成長によって得られる単結晶膜において、基板側から成長方向に向かって、格子定数のずれを増大させる。特に格子定数のずれを变化率  $(0.4 \sim 9) \times 10^{-4} \% / \mu\text{m}$  で増大させることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エピタキシャル成長によって得られる単結晶膜において、基板側から成長方向に向かって、格子定数のずれを増大させた単結晶膜。

【請求項2】 基板から成長方向に向かって組成が勾配を有する請求項1の単結晶膜。

【請求項3】 格子定数のずれを変化率(0.4~9)×10<sup>-4</sup>%/μmで増大させた請求項1の単結晶膜。

【請求項4】 単結晶膜は磁性ガーネットである請求項3に記載の単結晶膜。

【請求項5】 単結晶膜は液相エピタキシャル法で作製した請求項4の単結晶膜。

【請求項6】 単結晶膜は膜厚が100μm以上である請求項1ないし5のいずれかに記載の単結晶膜。

【請求項7】 基板上に単結晶膜のエピタキシャル成長を行うに当たり、初期には基板の格子定数と単結晶膜の格子定数を近接させておき、成長につれて単結晶膜の格子定数のずれを所定の変化率で増大させたことを特徴とする単結晶膜の製造法。

【請求項8】 格子定数の変化率は(0.4~9)×10<sup>-4</sup>%/μmの範囲にある請求項7の単結晶膜の製造法。

【請求項9】 単結晶膜は磁性ガーネットである請求項8に記載の単結晶膜の製造法。

【請求項10】 単結晶膜は液相エピタキシャル法で作造される請求項9に記載の単結晶膜の製造法。

【請求項11】 単結晶膜は膜厚が100μm以上である請求項7ないし10のいずれかに記載の単結晶膜の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は単結晶膜の製造法、特にエピタキシャル成長による単結晶膜の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 エピタキシャル成長による単結晶膜の製造法は、半導体、光学素子、磁性体、磁気光学素子等、種々の分野で使用される各種の単結晶膜の製造法に広く使用されている。エピタキシャル成長では、成長させるべき結晶の格子定数に近い格子定数の結晶基板の面に液体または気体の原料を接触させて所定の結晶を成長させる。これにより結晶性の良い単結晶膜が製造できる。例えば、ファラデー回転子等の磁気光学素子として知られている磁性ガーネットは、液相の原料を用い、結晶基板としてCa、Mg、ZrドープGGG単結晶等を使用し、その表面に100μm以上の膜厚に結晶を成長させる液相エピタキシャル成長法(LPE)で製造される。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような厚膜を必要とする場合には、往々にして基板と単結晶膜の間に応力が発達して単結晶膜に歪みが入り、場合

により割れが生じる。従来この問題は結晶基板の格子定数と単結晶膜の格子定数をできるだけ一致させることによって回避できるものと信じられているが、実際には基板と単結晶膜の化学組成、厚さ、熱膨張係数等の因子が影響し、格子定数を一致させるだけでは十分ではない。また、異なる温度で格子定数が一致する2種の膜を交互に重ねていく方法が提案されているが、この方法では工程が増え、非常に手間がかかる。

【0004】 したがって、本発明は結晶基板上にエピタキシャル成長法により単結晶膜を成膜するに際し、応力の発生を防止し、割れの問題を回避することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、結晶基板上にエピタキシャル成長法により単結晶膜を形成するに当たり、初期には基板の格子定数と単結晶膜の格子定数を近接させておき、成長につれて単結晶膜の格子定数のずれを増大させて所定の格子定数とすることを特徴とする単結晶膜の製造法である。この場合、格子定数のずれは正負いずれもあり得る。例えば、磁性ガーネットでは、成長につれて単結晶膜の格子定数の大きさを増大させて所定の格子定数とする必要がある。図1は後で説明するように磁性ガーネットの単結晶膜を成長と共に格子定数を増大させた様子を示す。これにより、700μmの膜厚で割れを生じなかった。

【0006】 本発明の方法は、従来の常識とは異なり、出発点で基板と単結晶膜の格子定数が接近していれば、結晶の成長につれて格子定数は却ってずれた方が良く、という意外な発見に基づいている。もし従来のように結晶の成長中に格子定数を一定に保つと割れが生じる率が本発明の方法に比べて高くなる。このような結果が生じる理由は現在のところ解明されていない。割れの原因はほぼ次のように推測される。すなわち、基板と単結晶膜の熱膨張係数の差が十分に大きく、育成温度が十分に高く、かつ育成した単結晶膜が十分に厚い(例えばBi置換磁性ガーネット膜の場合100μm以上)と言う条件が満たされると割れが生じる。これらのいずれが欠けても割れの原因となる応力が発生しないか、または、発生しても割れには至らないかである。まず成長の初期に基板の格子定数とは異なる格子定数を有する膜が析出するとバイメタルモデルによって反りが発生する。更に析出してくる以後の膜がこの反りによる曲率半径に沿って成長すれば、この曲率半径は一定となり安定化される。ここで曲率半径は膜の格子定数の一定な変化に対応する。一方、曲率半径に対応する格子定数変化よりも変化の小さな(例えば格子定数一定の場合等)膜が表面に成長する場合、表面近傍の格子には引張り応力(膜側に凸の曲率の場合、すなわち成長初期の膜の格子定数の方が基板より大きい場合)或いは圧縮応力(膜側に凹、つまり基板より膜の方が格子定数が小さい場合)を受けて、

膜が厚くなると割れを引き起こすと考えられる。ここで成長初期の格子定数のずれは基板と膜の熱膨張係数の差によって発生する。すなわち、室温で格子定数を一致させると熱膨張係数が異なる場合、育成温度で基板と膜の格子定数に差異を生じ格子定数のずれが発生する。一方、育成温度で格子定数を一致させると室温で基板と膜の格子定数に差異を生じて格子定数のずれが発生し膜育成後の冷却中に割れてしまう。Bi置換磁性ガーネットは測定の結果Ca、Zr、Mg添加型GGG基板に比べ約 $1 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ だけ熱膨張係数が大きい。これから育成温度（例えば800℃）での格子定数のずれを求め、

バイメタルモデルを用いて初期膜厚（50μm以下）での曲率半径を求めると、約1~2mとなる。これより曲率半径に沿った格子定数変化を求めると、 $0.5 \sim 1 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ となり実験結果とほぼ一致した。出発点で基板と単結晶膜の格子定数がどの程度接近していれば良いかは十分に解明できていないが、完全な一致のほかには±0.2%程度のずれは許容されるものであり、割れを生じない条件は結晶物質毎に容易に決定できる。

【0007】単結晶膜の格子定数の変化は供給原料の組成を制御することにより行う。例えばLPE法ではメルト組成の配合比及び育成温度の経時変化により組成を調整する。一方気相法のCVD法では気相成膜室に導入する成分ガスの組成比を時間的に変化させる。多元同時スパッタのターゲットに印加する電力を時間的に変化させることにより組成を調整できる。

【0008】より具体的に説明すると、例えばLPE法により、Bi置換磁性ガーネット単結晶膜を製造する場合、 $\text{Bi}_x\text{R}_{3-x}\text{Fe}_2\text{O}_7$ （ただしRはY、Ca、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luより選択される一種以上の元素、MはAl、Ga、In、Sc、Ti、Si、Geより選択される一種以上の元素である。また通常 $x=0 \sim 2$ 、 $w=0 \sim 2$ である）を与える様に計量した材料を、例えばCa、Mg、Zr添加GGGよりなる非磁性単結晶基板上にLPE成長させる。これによりほぼ所定の結晶性を有するBi置換型稀土類ガーネット材料が生成する。時間の経過と共に育成温度を低下させ、成分Bi量を調整し、格子定数を膜厚と共に増大させる。格子定数に影響するパラメータとして、メルト総量、基板面積、膜成長速度を挙げられる。また膜成長速度を決めるパラメータとしては、メルト組成比 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ （総称してRパラメータと呼ばれる）が挙げられる。ここに組成比は次のように定義される。

$$\begin{aligned} R_1 &= (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3) / \Sigma R_2\text{O}_3 \\ R_2 &= (\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO}) / \text{B}_2\text{O}_3 \\ R_4 &= (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3 + \Sigma R_2\text{O}_3) / \text{全量} \\ R_5 &= \text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{PbO} \end{aligned}$$

より具体的に言うと、磁性ガーネットの $R_1$ は5/3で

あるのに対して、Bi置換型では $R_1$ は10以上に設定される。従って、基板上に膜が成長するに従って、 $R_1$ は増加していく、また $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ は膜成長により各式の分子が小さくなり、減少して行く。もっとも $R_2$ 、 $R_4$ の変化は小さい。厚さ100μmを超えるような膜を育成する場合、これらRパラメータ、特に $R_1$ 、 $R_4$ の変化を無視することはできなくなる。経験的に等温下において $R_1$ 増加、 $R_4$ 減少により膜組成に含まれるBi量は減少し、膜の格子定数は減少してしまう。したがって、全体にわたって同一組成の膜すなわち同じ格子定数を有する単結晶膜を製作する場合、これらを考慮した勾配で育成温度を低下して行かなければならない。一方、Biを増加させる場合、すなわち格子定数を大きくして行く場合は、上記の勾配より更に大きな勾配で育成温度を低下することにより実現できる。実施例で説明するように、格子定数の変化率は $(0.4 \sim 9) \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ の範囲にあると良いことが分かった。

【0009】そのほか、SiC、Si系半導体、その他の結晶等についても本発明が適用できる。

#### 【実施例の説明】

##### 実施例1

$\text{Bi}_{1.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Tb}_{0.1}\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ にフラックスとして $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ を加えたものを下記磁性ガーネットを与える配合比で使用し、格子定数12.497ÅのCa、Mg、Zr添加GGGよりなる直径2インチの非磁性単結晶基板上に、温度813℃でLPE法により単結晶膜を製作した。成長した膜の平均組成は $\text{Bi}_{0.7}\text{Tb}_{0.1}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_7$ であり、格子定数12.494Åであった。この時の成膜条件はメルト総量2kg、 $R_1=2.4$ 、 $R_2=10$ 、 $R_4=0.12$ 、 $R_5=0.3$ であった。次に同様の操作で813℃にてエピタキシャル成長を開始した後、 $0.6^{\circ}\text{C}/\text{H}$ の速度で炉温を降下させ、格子定数を $1.9 \times 10^{-3} \text{Å}/\mu\text{m}$ （ $1.5 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ ）の割合で変えながら育成を行った。格子定数は試料を25℃にて測定した値である（他の実施例も同様）。膜は700μmの厚さまで割れは生じなかった。

##### 【0010】実施例2

実施例1と同様な原料を用い、実施例1と同様な非磁性単結晶基板に、下記磁性ガーネットを与える配合比で使用し、温度908℃でLPE法によりたっけしようまくを製作した。成長した膜の平均組成は $\text{Bi}_{0.8}\text{Tb}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_7$ であり、格子定数12.491Åであった。この時の成膜条件はメルト総量10kg、 $R_1=2.6$ 、 $R_2=10$ 、 $R_4=0.18$ 、 $R_5=0.6$ であった。次に同様の操作で908℃にてエピタキシャル成長を開始した後、膜厚200μmまでは $0.1^{\circ}\text{C}/\text{H}$ で、膜厚200μmでは $0.3^{\circ}\text{C}/\text{H}$ で降下させ、格子定数を $1.0 \times 10^{-3} \text{Å}/\mu\text{m}$ （ $0.8 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ ）の条件で変えながら育成を行った。膜は700μm

5

の厚さまで割れは生じなかった。

#### 比較例 1

実施例 2 において、エピタキシャル成長を次のように行った。温度を  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{H}$  の速度で降下させ、格子定数を  $0.4 \times 10^{-5} \text{Å}/\mu\text{m}$  ( $0.3 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ ) の割合で変えながら育成を行った。膜は  $350 \mu\text{m}$  の厚さで割れを生じた。

#### 【0011】実施例 3

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ho}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  にフラックスとして  $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を加えたものを下記磁性ガーネットを与える配合比で使用し、格子定数  $12.502 \text{Å}$  の  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  よりなる非磁性単結晶基板上に、温度  $745^{\circ}\text{C}$  で LPE 法により単結晶膜を作製した。成長した膜の平均組成は  $\text{Bi}_{1.4}\text{Ho}_{0.10}\text{La}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{Fe}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$  であり、格子定数  $12.504 \text{Å}$  であった。次に同様の操作で  $745^{\circ}\text{C}$  にてエピタキシャル成長を開始した後、 $1.2^{\circ}\text{C}/\text{H}$  の速度で炉温を降下させ、格子定数を  $2.9 \times 10^{-5} \text{Å}/\mu\text{m}$  ( $2.3 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ ) の割合で変えながら育成を行った。膜は  $500 \mu\text{m}$  の厚さまで割れは生じなかった。

#### 比較例 2

実施例 3 において、エピタキシャル成長を次のように行った。温度を  $5.0^{\circ}\text{C}/\text{H}$  の速度で降下させ、格子定数を  $12 \times 10^{-5} \text{Å}/\mu\text{m}$  ( $10 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ ) の割合で変えながら育成を行った。膜は  $150 \mu\text{m}$  の厚さで割れを生じた。

#### 【0012】実施例 4

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  にフラックスとして  $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を加えたものを下記磁性ガーネットを与える配合比で使用し、格子定数  $12.375 \text{Å}$  の GGG ( $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ) よりなる非磁性単結晶基板上に、温度  $745^{\circ}\text{C}$  で LPE 法により単結晶膜を作製した。成長した膜の平均組成は  $\text{Y}_{1.5}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{4.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{12}$ 、格子定数は  $12.377 \text{Å}$  であった。次に同様の操作で  $745^{\circ}\text{C}$  にてエピタキシャル成長を開始した後、 $1.2^{\circ}\text{C}/\text{H}$  の速度で炉温を降下させて格子定数を  $1.0 \times 10^{-5} \text{Å}/\mu\text{m}$  ( $0.8 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ ) の割合で変えながら育成を行った。膜は  $200$

6

$\mu\text{m}$  の厚さまで割れは生じなかった。

#### 実施例 5

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  にフラックスとして  $\text{PbO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  を加えたものを下記磁性ガーネットを与える配合比で使用し、格子定数  $12.497 \text{Å}$  の  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zr}$  添加 GGG よりなる非磁性単結晶基板上に、温度  $745^{\circ}\text{C}$  で LPE 法により単結晶膜を作製した。成長した膜の平均組成は  $\text{Bi}_{1.0}\text{Gd}_{1.4}\text{Yb}_{0.6}\text{Fe}_{4.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{12}$ 、格子定数  $12.495 \text{Å}$  であった。次に同様の操作で  $745^{\circ}\text{C}$  にてエピタキシャル成長を開始した後、 $1.2^{\circ}\text{C}/\text{H}$  の速度で炉温を降下させて格子定数を  $2.3 \times 10^{-5} \text{Å}/\mu\text{m}$  ( $1.8 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ ) の割合で変えながら育成を行った。膜は  $700 \mu\text{m}$  の厚さまで割れは生じなかった。

#### 【0013】比較例 3

実施例 5 において、エピタキシャル成長を次のように行った。温度を  $750^{\circ}\text{C}$  一定とし、格子定数を  $-4.0 \times 10^{-5} \text{Å}/\mu\text{m}$  ( $3.2 \times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$ ) の割合で変えながら育成を行った。膜は  $50 \mu\text{m}$  の厚さで割れを生じた。

【0014】以上の実施例及び比較例から、成長させるべき単結晶膜の格子定数を基板のそれに近接させ、且つその変化率を所定の範囲 ( $0.4 \sim 9$ )  $\times 10^{-4} \%/ \mu\text{m}$  に設定することにより応力の発生を防いで割れを防止することができることが分かる。また本実施例では、単結晶膜の不純物に就いて特に言及していないが、LPE 法で通常フラックス、るつば、原料から混入する不可避不純物として、膜中に  $\text{Pb}$ 、 $\text{Pt}$  等が混入する。

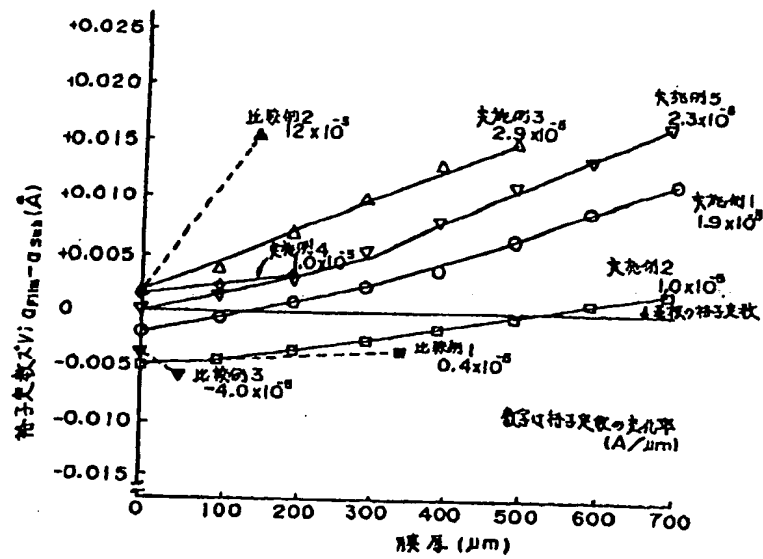
#### 【0015】

【発明の効果】実施例から分かるように、本発明は結晶基板上にエピタキシャル成長法により単結晶膜を成膜するに際し、応力の発生を防止し、割れを防止することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】結晶性ガーネットに関する実施例 1～5 における単結晶膜の厚さと格子定数の変化の関係を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 信也

東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー  
ディーケー株式会社内